

SÉRIE A, 170

N° D'ORDRE :

192

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Jean ROLLAND

Licencié ès Sciences,

Préparateur au Conservatoire National des Arts et Métiers.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉTHERS CHLORO-
BENZOYLACÉTIQUES ET DE LEURS DÉRIVÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le ^{9^{juil}} 7 Février 1928 devant la Commission d'examen.

MM. AUGER..... *Président.*

M. MAUGUIN.....

M^{me} RAMART-LUCAS... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1928

SÉRIE A, 170

N° D'ORDRE :

192

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Jean ROLLAND

Licencié ès Sciences,

Préparateur au Conservatoire National des Arts et Métiers

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉTHERS CHLORO-
BENZOYLACÉTIQUES ET DE LEURS DÉRIVÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *29* Février 1928 devant la Commission d'examen.

MM. AUGER..... *Président.*

M. MAUGUIN..... } *Examineurs*

M^{me} RAMART-LUCAS... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1928

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

<i>Profess. honoraires.</i>	{	P. PUISEUX.	H. LEBESGUE.
		V. BOUSSINESQ.	A. FERNBACH.
		A. JOANNIS.	A. LEDUC.
		H. LE CHATELIER.	G. SAGNAC.

<i>Professeurs</i>	{	EMILE PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
		G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale
		E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
		P. JANET.....	Electrotechnique générale.
		F. WALLERANT.....	Minéralogie.
		H. ANDOYER.....	Astronomie.
		P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste
		GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
		M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
		M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
		C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
		G. URBAIN.....	Chimie minérale.
		EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
		L. MARCHIS.....	Aviation.
		JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
		RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
		H. ABRAHAM.....	Physique.
		M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
		E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
		L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
		E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et th. des transf.
		A. COTTON.....	Physique générale.
		J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
		CHARLES FABRY.....	Physique.
		CHARLES PÉREZ.....	Zoologie.
		LÉON BERTRAND.....	Géologie appliquée et géolog. régionale.
		R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
		E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
		P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
		E. BLAISE.....	Chimie organique.
P.-A. DANGEARD.....	Botanique.		
P. MONTEL.....	Mécanique rationnelle.		
P. WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.		
O. DUBOSCQ.....	Biologie maritime.		
G. JULIA.....	Mathématiques générales.		
A. JOB.....	Chimie générale.		
A. MAILHE.....	Etude des combustibles.		
L. LUTAUD.....	Géographie physique.		
EUGÈNE BLOCH.....	Physique théorique et phys. céleste.		
H. VILLAT.....	Mécanique des fluides et applications.		
N.....	Géologie.		



E. HÉROUARD.....	Zoologie.	E. DARMOIS.....	Physique.
E. PECHARD.....	Chimie (Ens. P. C. N.).	G. BRUHAT.....	Physique.
V. AUGER.....	Chimie analytique.	H. MOUTON.....	Chimie physique.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
A. GUILLET.....	Physique.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
C. MAUGUIN.....	Minéralogie.	A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
L. BLARINGHEM.....	Botanique.	F. PICARD.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
A. MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
A. DEREIMS.....	Géologie.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
R. DONGIER.....	Physique du globe.	A. GUILLIERMOND.....	Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY.....	Calcul diff. et int.	A. DEBIERNE.....	Radioactivité.
H. BENARD.....	Physique (P. C. N.).		

secrétaire..... DANIEL TOMBECK.

A MES CHERS PARENTS

A MA FEMME

A MON CHER MAITRE

MONSIEUR A. WAHL

Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers

*Témoignage de ma vive gratitude et de
mon profond attachement.*

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉTHERS CHLOROBENZOYLACÉTIQUES ET DE LEURS DÉRIVÉS

Par JEAN ROLLAND.

INTRODUCTION

Le but de ce travail était d'apporter une nouvelle contribution à nos connaissances sur les éthers $\alpha\beta$ dicétoniques. Ces composés s'obtiennent par le procédé décrit en 1903 par Bouveault et Wahl et qui consiste à traiter un dérivé méthylénique par les vapeurs nitreuses, dans des conditions appropriées. Il se forme d'abord le dérivé nitrosé qui se trouve décomposé dans ces conditions en dérivé cétonique, de telle sorte que le résultat est le même que l'on s'adresse au dérivé méthylénique ou au dérivé nitrosé correspondant. C'est ainsi que les éthers nitrosomaloniques ont été transformés en éthers mésoxaliques, les éthers nitrosoacétiques en éthers glyoxyliques et les éthers acylacétiques en éthers acylglyoxyliques.

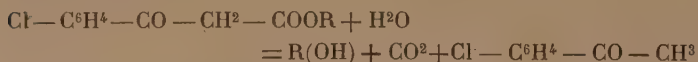
Ces derniers éthers constituent un type nouveau de composés dicétoniques dont on a déjà décrit un certain nombre, entre autres, les éthers acétyl-, propionyl-, butyryl-, valérylglyoxyliques dans la série aliphatique et les éthers benzoyl- et méthoxybenzoyl-glyoxyliques dans la série aromatique.

Dans le but d'élargir nos connaissances sur les composés aromatiques nous avons voulu préparer les éthers chloro-

benzoylglyoxyliques en soumettant les éthers chlorobenzoylacétiques à la réaction des vapeurs nitreuses.

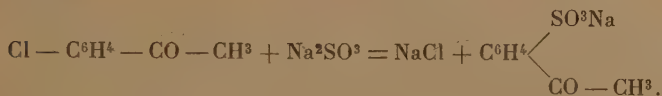


On trouve décrit dans la littérature les ortho- et parachlorobenzoylacétates d'éthyle, qui ont été préparés en traitant, suivant une méthode classique l'acétylacétate d'éthyle sodé par les chlorures d'ortho et parachlorobenzoyle, puis éliminant le reste acétyle par l'ammoniaque. Nous avons préparé ces matières premières par condensation directe des éthers chlorobenzoyliques avec les éthers acétiques sous l'influence du sodium. Comme ces éthers bêta-cétoniques n'ont encore été que peu étudiés, nous avons préparé quelques-uns de leurs dérivés caractéristiques qu'ils fournissent soit par leur fonction cétonique, soit par leur fonction méthylénique soit par ces deux fonctions réunies ; c'est ainsi que nous avons étudié leur dédoublement cétonique qui fournit les acétophénones ortho-, méta- et parachlorées. Nous avons préparé la métachloroacétophénone qui n'avait pas encore été décrite. Ces dédoublements s'effectuent suivant la réaction classique :

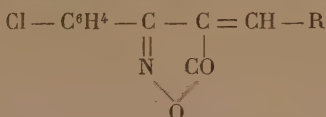


D'autre part on sait que lorsque l'atome de chlore fixé sur le noyau benzénique se trouve dans la situation ortho et para vis-à-vis d'un groupement négatif comme le groupe nitré, l'hydroxyle, la fonction aldéhyde, l'halogène acquiert une mobilité particulière qui le rend apte à se prêter à des substitutions. C'est ainsi que les aldéhydes benzoïques orthochlorés, ortho-para-dichlorés, pour ne citer que ces deux exemples, voient leur atome de chlore fixé en ortho, remplacé par le groupe sulfonique sous l'action du sulfite de soude, sous pression. Nous avons fait agir le sulfite de sodium sur les acétophénones chlorées et nous avons pu constater que, sous l'influence de la fonction cétonique, l'atome de chlore

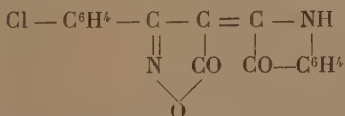
fixé en ortho et en para est aisément remplacé par le groupe sulfonique pour donner les acétophénones ortho- et para-sulfonées.



On sait aussi que la réactivité de la fonction méthylénique des éthers bêta-cétoniques est conservée dans ses dérivés hétérocycliques : pyrazolones, isoxazolones, etc.; A. Wahl et Meyer ont décrit un certain nombre de produits qui résultent de la condensation de la phénylisoxazolone avec les aldéhydes aromatiques et M. Wahl a montré que les chlorures d'isatines forment avec ces mêmes isoxazolones des composés analogues aux indigoïdes. Nous avons généralisé ces réactions avec les chlorophénylisoxazolones et préparé ainsi quelques dérivés benzyldéniques de la forme générale



et quelques isoxazol-indol-indigos du type



Nous avons voulu préparer des composés isomères de ces indigoïdes, dans lesquels l'atome de chlore eut été fixé dans le noyau indolique, mais nous n'avons pas réussi à faire réagir les chlorures de chlorisatines sur la phénylisoxazolone.

Enfin nous avons fait agir les vapeurs nitreuses sur les chlorobenzoylacétates de méthyle, ce qui était le but primitif de notre travail. Nous n'avons cependant pas réussi à isoler les éthers chlorobenzoylglyoxyliques cherchés, à l'état pur, mais nous avons pu néanmoins mettre en évidence leur présence.

Nous avons préparé les phénylhydrazones des éthers $\alpha\beta$ -dicétoniques ; nous avons établi de plus que ces phénylhydrazones sont identiques avec les azoïques résultant de la combinaison du chlorure de diazobenzène avec les éthers chlorobenzoylacétiques.

Le présent travail est divisé en quatre chapitres. Le premier traite de la préparation des éthers ortho-, méta- et para-chlorobenzoyl acétiques ; on y a également décrit un certain nombre de dérivés caractéristiques ainsi que le titrage de la proportion des dérivés énoliques renfermés dans ces éthers β -cétoniques. Le dédoublement cétonique de ces éthers forme l'objet du second chapitre ; les acétophénones chlorées ainsi obtenues, dont l'isomère méta était encore inconnu, ont été caractérisées par quelques dérivés cristallisés. Dans ce chapitre se trouvent aussi décrits les essais qui démontrent la mobilité qu'acquiert l'atome de chlore, grâce au voisinage de la fonction ($\text{CH}^3 - \text{CO} -$) en situation ortho ou para.

Le troisième chapitre est consacré à la préparation des dérivés qui résultent de la condensation de la fonction méthylénique des chlorophénylisoxazolones avec les aldéhydes aromatiques et le chlorure d'isatine.

L'action des vapeurs nitreuses sur les chlorobenzoylacétates de méthyle constitue l'objet du quatrième chapitre.

Enfin quelques conclusions termineront ce travail.

Cette étude a été faite au laboratoire de Chimie tinctoriale du Conservatoire National des Arts et Métiers sous la direction éclairée de M. le professeur Wahl qui a bien voulu nous guider de ses judicieux conseils et de sa grande expérience pendant toute la durée de ces recherches ; aussi est-ce pour nous un agréable devoir de lui exprimer ici notre profonde reconnaissance.

Nous adressons également nos remerciements à Mlle Aufholz, qui a bien voulu collaborer avec nous pendant la première partie de ce travail.

CHAPITRE PREMIER

I. — PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

Acides chlorobenzoïques. — Les acides chlorobenzoïques nécessaires ont été préparés par des méthodes classiques.

Les acides ortho- et para-chlorés ont été obtenus par oxydation permanganique des ortho- et para-chlorotoluènes. Ceux-ci ont été eux-mêmes préparés soit au départ des toluidines correspondantes, soit par séparation du mélange de chloruration du toluène par le procédé de sulfonation partielle, breveté par la Société des Matières Colorantes de Saint-Denis et A. Wahl ⁽¹⁾. La pureté des chlorotoluènes ainsi obtenus a été déterminée par le point de congélation, en se reportant au diagramme de fusion ⁽²⁾.

L'acide métachlorobenzoïque a été préparé au départ de l'acide métanitrochlorbenzoïque, lequel est réduit par le fer et l'acide chlorhydrique ; l'acide méta-aminé est ensuite diazoté, et le diazoïque décomposé en milieu chlorhydrique par le chlorure cuivreux suivant la méthode de Sandmeyer-Gattermann. L'acide ainsi obtenu a été ensuite purifié par cristallisation dans l'acide acétique.

Ces trois acides ont été ensuite étherifiés par l'alcool méthylique en présence d'acide sulfurique et les chlorobenzoates de méthyle ont été purifiés par distillation dans le vide ; l'ortho bouillant à 113-115° sous 11 mm., le méta et le para sont cristallisés et fondent respectivement à 20-20°5 et 43-43°5.

⁽¹⁾ Brevet français, n° 524-537.

⁽²⁾ A. WAHL, G. NORMAND et G. VERMEYLEN, *C. R.*, t. CLXXIV, p. 946 (1922); *Bull. Soc. Chim.* (4), t. XXXI, p. 570 (1922).

Ethers chlorobenzoylacétiques. — On trouve dans la littérature la description de l'ortho- et du parachlorobenzoylacétates d'éthyle qui ont été préparés par Lambert Thorpe et R. R. Brunskill ⁽¹⁾ en faisant agir les chlorures de chlorobenzoyle sur l'acétylacétate d'éthyle sodé et en éliminant ensuite le groupe acétyle par un traitement par l'ammoniaque. Nous avons préparé les éthers méthyliques et nous avons préféré avoir recours à la condensation directe des chlorobenzoates de méthyle avec l'acétate de méthyle pur sous l'influence du sodium métallique suivant la méthode de Claisen légèrement modifiée par M. Wahl ⁽²⁾.

On ne pouvait pas être sûr, *à priori* que la réaction s'effectuerait de cette manière, Stépanof ayant en effet montré ⁽³⁾, que de nombreuses substances organiques halogénées, perdent leur halogène sous l'action du sodium. Cette élimination se fait d'une manière si facile et si complète qu'un procédé de dosage des halogènes dans les substances organiques repose sur cette réaction. Dans le cas présent, la condensation s'est effectuée normalement.

Préparation des chlorobenzoylacétates de méthyle. — Elle est sensiblement la même que celle utilisée dans le cas des éthers benzoyl et méthoxybenzoylacétiques.

Dans un ballon à tubulure latérale d'un litre environ de capacité et rigoureusement sec, on place l'éther chlorobenzoylique; on ferme par un bouchon percé de deux trous. Par l'un d'eux passe un agitateur à mercure, et par l'autre une allonge coudée qui se continue par un réfrigérant à pointes à l'extrémité duquel on place un tube à chlorure de calcium.

On chauffe vers 95°-100° C. et l'on ajoute un peu de sodium, puis un peu d'éther acétique et ainsi de suite, en maintenant la température aux environs de 100°, en évitant toutefois que

⁽¹⁾ *J. Am. Chem. Soc.*, t. XXXVII, p. 1258.

⁽²⁾ *Bull. Soc. Chim.* (4), t. III, p. 946 (1908).

⁽³⁾ STÉPANOF, *J. Soc. phys. chim. russe*, t. XXXVII, p. 12 (1905).

le sodium entre en fusion. La réaction a parfois de la peine à s'amorcer ; parfois, au contraire elle commence assez brutalement, chauffe la masse et si elle n'est pas maîtrisée, elle transforme la masse en goudrons. On emploie pour chaque opération des quantités de produits correspondant à :

- 1 atome $1/4$ de sodium en fils ;
- 1 molécule $1/2$ d'éther acétique ;
- 1 molécule d'éther benzoïque.

Vers la fin de l'opération, la masse devient pâteuse, la réaction se fait moins facilement et il arrive qu'il faille ajouter un plus grand excès d'éther acétique pour fluidifier la masse. La réaction peut durer 12 à 15 heures. Après ce temps on détruit l'excès de sodium par l'alcool et verse le tout dans de l'eau chlorhydrique surmontée d'une couche d'éther. La solution étherée d'éther chlorobenzoylacétique est lavée à l'eau et le produit transformé en sel de cuivre. Pour cela on agite la solution étherée avec de l'acétate de cuivre et l'on ajoute de temps en temps un peu de carbonate de soude pour neutraliser l'acide acétique formé. Le produit se dépose en mousse verte que l'on essore et que l'on lave à l'éther. La solution étherée est vert foncé, le produit insoluble est vert-jaune. Ce dernier est constitué par le sel de cuivre à peu près pur du chlorobenzoylacétate de méthyle, l'éther ayant dissous le chlorobenzoate en excès et le sel de cuivre de l'éther acétylacétique. L'éther bêta-cétonique est régénéré par action de l'acide chlorhydrique sur le sel de cuivre en suspension dans l'éther ; on distille dans le vide.

Nous avons obtenu ainsi les ortho-, méta-, et parachlorobenzoylacétate de méthyle qui n'ont pas encore été décrits.

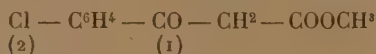
Il y a lieu de faire remarquer que le sel de cuivre du méta chlorobenzoylacétate de méthyle est un peu soluble dans l'éther ordinaire et cristallise dans celui-ci en belles petites aiguilles vertes. On doit donc employer dans ce cas un autre procédé de séparation, d'ailleurs applicable aux isomères ortho et para.

La solution étherée du produit brut de la réaction est débarrassée de l'éther et distillée dans le vide jusqu'à 150° sous 12-15 mm. ; dans ces conditions l'éther acétylacétique et le chlorobenzoate de méthyle en excès sont éliminés, n'entraînant que peu d'éther bêta-cétonique. On fait alors le sel de cuivre du résidu et régénère par l'acide chlorhydrique l'éther bêta-cétonique que l'on distille.

II. — ÉTUDE DES CHLOROBENZOYLACÉTATES DE MÉTHYLE.

Ils se préparent comme cela a été indiqué plus haut.

1) *Ortho-chloro-benzoylacétate de méthyle.*



Rendement : 65 à 70 o/o.

Sel de cuivre : Produit vert-jaune; insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Analyse :

Dosage électrolytique du cuivre ; 0,2042 g. de substance ont donné 0,0253 g. de cuivre.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{O}^6\text{Cl}^{12}\text{Cu}$
Cu o/o. . . .	12,40	13,05 o/o

Décomposé par HCl, il régénère l'éther bêta-cétonique, liquide jaune clair, bouillant en se décomposant légèrement à 170-172° C. sous 12 mm.

Analyse de l'éther bêta-cétonique :

I. 0,2018 de substance ont donné 0,4240 g. de CO_2 et 0,0825 g. d' H_2O .

II. 0,1880 g. de substance ont donné 0,1229 g. de AgCl.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ⁹ O ³ Cl
C o/o:	56,7	56,47
H o/o:	4,53	4,23
Cl o/o:	16,4	16,17

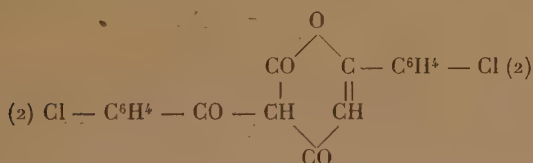
Densité de l'éther bêta-cétonique :

Poids de liquide remplissant le picnomètre à 0° C. : 5,1154 g.

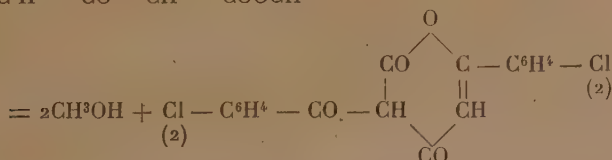
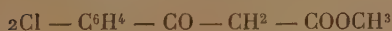
Poids du même volume d'eau à 4° C. : 4,9800 g.

D'où : $D_4^0 = 1,027$.

Acide ortho-chloro-benzoyl-déhydracétique ou ortho-chloro-phényl-6-O-chloro-benzoyl-3.α.γ.pyronone :



Ce corps se produit par la condensation de deux molécules d'éther bêta-cétonique avec élimination de deux molécules d'alcool. En distillant dans le vide l'orthochlorobenzoylacetate de méthyle, il s'en forme de petites quantités et cela d'autant plus facilement que le vide est moins parfait.



Le résidu de la distillation est repris par l'acide acétique cristallisable bouillant. Par refroidissement, il se dépose des cristaux jaunes d'acide déhydracétique, fondant à 216° C.

Analyses :

I. 0,2252 g. de substance ont dégagé 0,0631 g. d'H²O et 0,4913 g. de CO².

II. 0,1973 g. de substance ont donné 0,1563 g. de AgCl.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁰ O ⁴ Cl ²
C o/o.	59,5	59,83
H o/o.	3,1	2,77
Cl o/o.	19,55	19,66

2) *Méta-chloro-benzoylacétate de méthyle.*

Rendement : 65 à 70 o/o.

Sel de cuivre : Produit vert, soluble dans l'éther, d'où il cristallise en belles petites aiguilles vertes.

Analyse :

Dosage électrolytique du cuivre ; 0,2236 g. de substance ont donné 0,0291 g. de cuivre.

	Trouvé	Calculé pour C ²⁰ H ¹⁶ O ² Cl ² Cu
Cu o/o	13,0	13,05

Décomposé par HCl, il régénère l'éther bêta-cétonique, liquide jaune pâle, bouillant à 165°-169° C. sous 11 mm.

Analyse de l'éther bêta-cétonique :

I. 0,2137 g. de substance ont dégagé 0,4418 g. de CO² et 0,0868 g. d'H²O.

II. 0,2068 g. de substance ont donné 0,1351 g. d'AgCl.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ⁹ O ³ Cl
C o/o.	56,34	56,47
H o/o.	4,51	4,23
Cl o/o.	16,59	16,7

Densité de l'éther bêta-cétonique :

Poids du liquide remplissant, le picnomètre à 0° C. : 4,175 g.

Poids du même volume d'eau à 4° C. : 3,523 g.

D'où : $D_4^0 = 1,185$.

Acide méta-chloro-benzoyl-déhydracétique ou méta-chloro-phényl-6-méta-chloro-benzoyl-3- α - γ -pyronone. — Se forme par le même processus que son isomère ortho. On reprend le résidu de la distillation dans le vide de l'éther bêta-cétonique par l'acide acétique bouillant ; par refroidissement, il se dépose des petits cristaux jaune pâle fondant à 172° C.

Analyses :

I. 0,2030 g. de substance ont donné 0,0548 d'H²O et 0,4433 g. de CO²

II. 0,2471 g. de substance ont donné 0,1967 g. AgCl.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁰ O ⁴ Cl ²
C o/o.	59,55	59,83
H o/o.	3,0	2,77
Cl o/o.	19,69	19,66

3) Para-chloro-benzoylacétate de méthyle.

Rendement : 60 o/o ; le rendement est nettement inférieur dans le cas de l'isomère para ; dans ce cas, en effet la masse s'empâte beaucoup plus que dans les autres cas, entravant la marche de la réaction.

Sel de cuivre : Produit vert-jaune, insoluble dans l'alcool et l'éther.

Analyse :

Dosage électrolytique du cuivre ; 0,2173 g. de substance ont donné 0,0278 g. de cuivre.

	Trouvé	Calculé pour $C^{20}H^{16}O^6Cl^2Cu$
C o/o.	12,79	13,05

Décomposé par HCl, il régénère l'éther bêta-cétonique, cristaux blancs fondant à 36° - 37° en liquide jaune pâle distillant sous 12 mm. à 172° C.

Analyses de l'éther bêta-cétonique :

I. 0,2384 g. de substance ont donné 0,1031 d' H^2O et 0,4900 g. de CO^2 .

II. 0,1964 g. de substance ont donné 0,1269 g. d'AgCl.

	Trouvé	Calculé pour $C^{20}H^{16}O^6Cl$
C o/o.	56,5	56,47
H o/o.	4,84	4,23
Cl o/o.	16,78	16,7

Acide para-chloro-benzoyldéhydracétique ou para-chloro-phényl-6-para-chloro-benzoyl-3- α - γ -pyronone. — Se produit par la condensation de 2 molécules d'éther bêta-cétonique avec élimination d'alcool, lorsque l'on distille l'éther bêta-cétonique, et cela d'autant plus facilement que le vide est moins bon.

Il n'y a pas d'intérêt à purifier le parachlorobenzoylacétate de méthyle par distillation puisqu'il cristallise facilement dans de nombreux solvants, d'autant plus que dans le cas du para il se forme sensiblement plus d'acide déhydracétique que pour les isomères. En reprenant le résidu de la distillation par l'acide acétique cristallisable bouillant et en laissant refroidir, on obtient des cristaux jaunes fondant à 242° C.

Analyses :

I. 0,2336 g. de substance ont donné 0,0662 g. d' H^2O et 0,5105 g. de CO^2 .

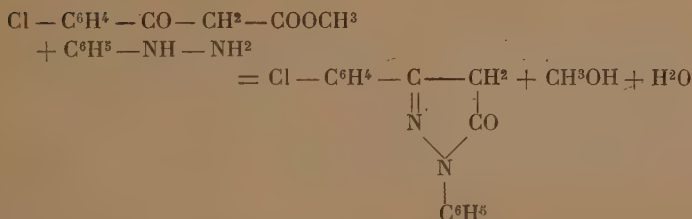
II. 0,2137 g. de substance ont donné 0,1693 g. de AgCl.

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{10}O^4Cl^2$
C o/o.	59,54	59,83
H o/o.	3,28	2,77
Cl o/o.	19,59	19,66

III. — CARACTÉRISATION DES CHLORO-BENZOYLACÉTATES DE MÉTHYLE

Il y avait lieu de caractériser dans les corps précédemment décrits les fonctions méthylénique et cétonique ; on a eu recours à un certain nombre de dérivés cristallisés se rapportant à l'une ou à l'autre de ces fonctions, parfois aux deux en même temps.

Phényl-(1)-chlorophényl-(3)-pyrazolones-(5).



On chauffe au bain-marie 5 g. d'éther bêta-cétonique avec 3 g. de phénylhydrazine dissous dans 10-20 g. d'alcool et 3-5 g. d'acide acétique cristallisable. Le produit cristallisé est essoré, lavé avec un peu d'alcool et séché. L'ortho, cristallisé dans l'alcool méthylique étendu se présente en cristaux blancs fondant à 113°-114°.

Le dérivé métachloré, dans l'alcool étendu forme des cristaux marrons fondant à 144° C.

Quant au para, il cristallise de l'acide acétique en feuillets orangés fondant à 140°.

Analyses :

I. Ortho : 0,2235 g. de substance ont dégagé 20,1 cm³ d'azote mesurés à 15° sous $H_0 = 730,0$ mm.

II. Méta : 0,2463 de substance ont dégagé 22,5 cm³ d'azote mesurés à 16° sous $H_0 = 745,1$ mm.

III. Para : 0,2250 g. de substance ont dégagé 20,9 cm³ d'azote mesuré à 16° sous $H_0 = 732,1$ mm.

	Ortho	Trouvé Méta	Para	Calculé pour $C^{15}H^{14}ON^3Cl$
N o/o. . .	10,2	10,59	10,35	10,35

Paranitrophényl-(1)-chlorophényl-(3)-pyrazolones-(5).

— On remplace dans la préparation précédente la phénylhydrazine par la quantité correspondante de paranitrophénylhydrazine. Il se dépose des aiguilles brunes que l'on fait recristalliser.

Ortho : dans le benzène et l'éther de pétrole ; aiguilles brunes. P. F. 203°-204° C.

Méta : dans le benzène et l'éther de pétrole ; cristaux bruns fondant à 189°.

Para : dans l'acide acétique cristallisable ; cristaux marrons P. F. 200°-200°5 C.

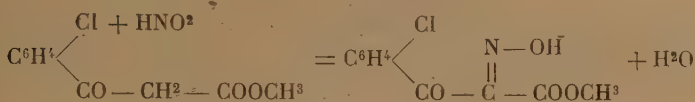
Analyses :

I. Ortho : 0,2129 g. de substance ont dégagé 24,2 cm³ d'azote mesurés à 14° sous $H_0 = 744,4$ mm.

II. Méta : 0,2234 g. de substance ont dégagé 25,2 cm³ d'azote mesurés à 15° sous $H_0 = 745,6$ mm.

III. Para : 0,2112 g. de substance ont dégagé 23,6 cm³ d'azote mesurés à 14° sous $H_0 = 746,6$ mm.

	Ortho	Trouvé Méta	Para	Calculé pour $C^{15}H^{10}O^3N^3Cl$
N o/o. . .	13,24	13,12	13,08	13,31

Isonitroso-chlorobenzoylacétates de méthyle.

S'obtiennent par la méthode de Wolff; on dissout 10 g. d'éther bêta-cétonique dans 30 g. d'acide acétique. Le mélange est placé dans une éprouvette en verre mince fermée par un bouchon à trois trous et refroidie par un mélange glace-sel. L'un des trous du bouchon porte un tube effilé allant jusqu'au fond de l'éprouvette, le second un thermomètre et le troisième un tube coudé à angle droit en communication avec une trompe à eau; par le tube effilé on fait arriver une solution de nitrite (4 g.) dans l'eau (15 à 20 cm³). L'air aspiré par ce tube suffit à maintenir l'agitation. La température est maintenue entre 5 et 10°. Lorsque tout le nitrite est introduit, on laisse réchauffer le mélange à la température ordinaire et verse le tout sur de la glace pilée. L'huile qui se dépose abandonne un corps blanc, que l'on fait recristalliser dans l'alcool méthylique ou dans l'alcool dilué.

Ortho : aiguilles blanches. P. F. 90°-91°.

Méta : aiguilles blanches. P. F. 113°-114°.

Para : aiguilles blanches. P. F. 124°-125°.

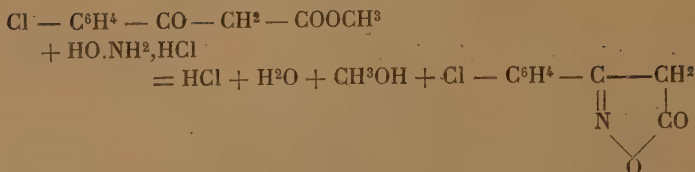
Analyses :

Ortho : 0,2450 g. de substance ont dégagé 12,3 cm³ d'azote mesurés à 15°5 sous H₀ = 747,1 mm

II. Méta : 0,2335 g. de substance ont dégagé 11,4 cm³ d'azote mesurés à 14° sous H₀ = 745,5 mm.

III. Para : 0,2292 g. de substance ont dégagé 11,1 cm³ d'azote mesurés à 13°5 sous H₀ = 748,6 mm.

	Ortho	Trouvé Méta	Para	Calculé pour C ¹⁰ H ⁸ O ⁴ NCl
N o/o.	5,81	5,69	5,68	5,79

Chlorophénylisoxazolones.

Se préparent en faisant réagir en solution hydro-alcoolique, une molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine et une molécule d'éther bêta-cétonique.

Ortho : cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches fondant à 138°.

Méta : cristallise dans l'alcool en paillettes blanches fondant à 98°.

Para : cristallise dans l'alcool en paillettes blanches fondant à 152°.

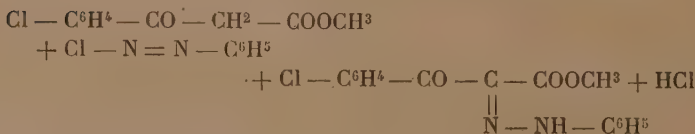
Analyses :

I. Ortho : 0,2068 g. de substance ont dégagé 12,5 cm³ d'azote mesurés à 18° sous H₀ = 747,3 mm.

II. Méta : 0,2507 g. de substance ont dégagé 15,4 cm³ d'azote mesurés à 17° sous H₀ = 746,3 mm.

III. Para : 0,2018 g. de substance ont dégagé 12,2 cm³ d'azote mesurés à 17° sous H₀ = 752,8 mm.

	Ortho	Trouvé Méta	Para	Calculé pour C ⁹ H ⁶ O ² NCl
N o/o.	7,0	7,10	7,05	7,16

Benzène-azo-chlorobenzoylacétates de méthyle.

On diazote 4,7 g. d'aniline (1/20^e de molécule) en les dissolvant dans 150 cm³ d'HCl concentré et 200 cm³ d'eau et en

ajoutant à 0° une solution de 4 g. de nitrite de soude dans 15 à 20 cm³ d'eau ; la solution de chlorure de diazonium est versée dans une solution obtenue en dissolvant 20 g. d'acétate de soude dans 40 cm³ d'eau, auxquels on ajoute 10,5 g. d'éther bêta-cétonique et de l'alcool méthylique jusqu'à homogénéité complète du mélange. La réaction se fait dans la glace et l'huile qui se dépose ne tarde pas à abandonner des cristaux. On fait recristalliser dans l'alcool dilué.

Ortho : aiguilles jaunes : P. F. 95°-96°.

Méta : aiguilles jaunes. P. F. 132°-133°.

Para : aiguilles jaunes. P. F. 90°-91°.

Analyses :

I. Ortho : 0,2045 g. de substance ont dégagé 15,5 cm³ d'azote mesurés à 16° sous H₀ = 750,6 mm.

II. Méta : 0,2348 g. de substance ont dégagé 17,7 cm³ d'azote mesurés à 17° sous H₀ = 742,1 mm.

III. Para : 0,2166 g. de substance ont dégagé 17,1 cm³ d'azote mesurés à 15° sous H₀ = 750,9 mm.

	Ortho	Trouvé Méta	Para	Calculé pour C ¹⁶ H ¹³ O ³ N ² Cl
N o/o. . .	8,85	8,71	9,19	8,83

Para-nitro-benzène-azo-chlorobenzoylacétates de méthyle. — On opère comme précédemment, en remplaçant l'aniline par la paranitraniline.

Ortho : cristaux jaunes fondant à 104°-105°.

Méta : aiguilles jaunes feutrées. P. F. 174°-175°.

Para : cristaux jaunes fondant à 206°-207°.

Analyses :

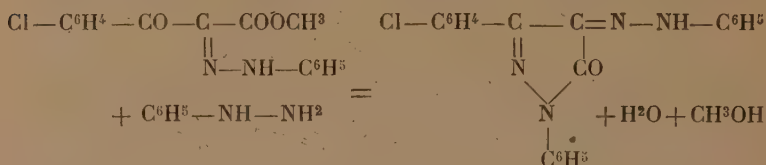
I. Ortho : 0,2060 g. de substance ont dégagé 20,4 cm³ d'azote mesurés à 15° sous H₀ = 745,7 mm.

II. Méta : 0,2278 g. de substance ont dégagé 22,3 cm³ d'azote mesurés à 14°5 sous H₀ = 752,1 mm.

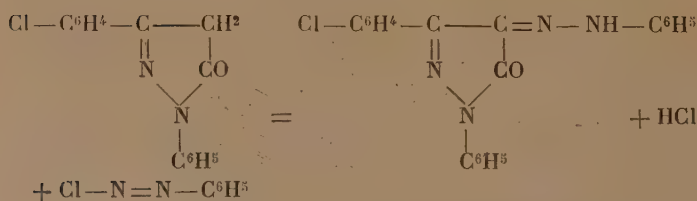
III. Para : 0,2531 g. de substance ont dégagé 24,5 cm³ d'azote mesurés à 15° sous H₀ = 749,0 mm.

	Ortho	Trouvé Méta	Para	Calculé pour C ¹⁶ H ¹² O ³ N ³ Cl
N o/o	11,51	11,5	11,37	11,58

Phényl-(1)-chlorophényl-(3)-phénylhydrazo-(4)-pyrazolones-(5) ou benzène-azo-(4)-chlorophényl-(3)-phényl-(1)-pyrazolones-(5). — Ces corps peuvent se préparer de plusieurs manières, soit en faisant réagir au bain-marie des quantités équimoléculaires de phénylhydrazine et de benzène-azo-chlorobenzoylacétate de méthyle en solution acéto-alcoolique, soit par action du chlorure de diazobenzène sur les chlorophényl-(3)-phényl-(1)-pyrazolones-(5), suivant les schémas suivants :



ou :



Nous verrons plus loin un troisième mode de formation de ces corps.

Ortho : aiguilles rouges recristallisées dans la pyridine. P. F. 195°.

Méta : cristallise dans la pyridine en belles aiguilles rouges, fondant à 166°-167°.

Para : dans la pyridine, aiguilles rouges fondant à 204°-205°.

Analyses :

1. Ortho : 0,2135 g. de substance ont dégagé 27,2 cm³ d'azote mesurés à 14°⁰⁵ sous H₀ = 750,6 mm.

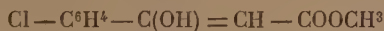
II. Méta : 0,1987 g. de substance ont dégagé 25,5 cm³ d'azote mesurés à 15° sous H₀ = 747,8 mm.

III. Para : 0,2364 g. de substance ont dégagé 29,9 cm³ d'azote mesurés à 14°5 sous H₀ = 745,6 mm.

	Ortho	Trouvé Méta	Para	Calculé pour C ² H ¹⁵ ON ⁴ Cl
N o/o. . . .	14,94	14,97	14,8	14,95

IV. — ÉQUILIBRE ET DOSAGE DES FORMES ÉNOLIQUE ET CÉTONIQUE DANS LES ORTHO-, MÉTA-, ET PARA-CHLORO-BENZOYLACÉTATES DE MÉTHYLE

Généralités. — Les éthers bêta-cétoniques sont susceptibles d'exister sous deux formes tautomères, la forme cétonique et la forme énolique, qui existent la plupart du temps simultanément et constituent un équilibre céto-énolique. Dans le cas présent ces deux formes répondent aux schémas suivants :



et



Dans un grand nombre de cas, on a réussi, non seulement à mettre en évidence les deux formes, mais encore à doser leurs proportions relatives.

Parmi les caractères chimiques qui démontrent l'existence d'une forme énolique, seules, les réactions rapides et isothermes doivent être considérées, sans cela il peut se produire des transformations ⁽¹⁾ H. Goldschmidt et Meissler ⁽²⁾ ont préconisé l'emploi de l'isocyanate de phényle et Wislicenus considère ce réactif comme très convenable pour les dosages de substances tautomères ⁽³⁾, mais on a remarqué par la

⁽¹⁾ KNORR, *Ann.*, 306, 336 (1899).

⁽²⁾ M. GOLDSCHMIDT et MEISSLER, *B.*, 23, 257 (1850).

⁽³⁾ WISLICENUS, *Ann.*, 291, 198 (1896); voir également : KNORR, *Ann.*, 303, 141 (1898); HANTZSCH, *Ber.*, 32, 585 (1899); MICHAEL, *J. Pr.*, (2), 42, 19 (1890) et *Ber.*, 38, 22 (1905).

suite que la réaction à l'isocyanate de phényle ne donne pas de résultats dans certains cas.

Un autre réactif du groupe oxyméthylénique est le chlorure ferrique ⁽¹⁾, surtout applicable aux composés acycliques. Toutefois cette réaction n'est pas caractéristique : certaines substances ne contenant pas d'OH donnent la réaction, tandis que d'autres composés énoïques notoires, ne la donnent pas. La méthode de Grøger (à l'iode-oxygène) a été utilisée par Dimroth ⁽²⁾ pour titrer les éthers énoïques labiles en présence d'éthers cétoniques.

Enfin Kurt H. Meyer a indiqué une méthode qui repose sur l'action du brome. Elle consiste à ajouter au mélange céto-énoï une solution titrée fraîchement préparée de brome dans l'alcool jusqu'à virage. On peut opérer d'une manière indirecte en ajoutant une solution alcoolique de brome fraîchement préparée au produit à doser en solution alcoolique ; on ajoute alors KI et dose l'iode libéré. C'est cette méthode que nous avons adoptée telle qu'elle a été employée par Carrière ⁽³⁾ ⁽⁴⁾.

Méthode. — On ajoute à l'éther bêta-cétonique 30 cm³ d'alcool à 95°, et l'on refroidit à — 5° ou — 7° C. On verse alors une solution alcoolique de brome, également refroidie et environ N/5 (soit 3,5 g. de brome pour 100 cm³ d'alcool environ), jusqu'à coloration jaune faible persistante. A ce moment on décolore par quelques gouttes d'une solution alcoolique de bêta-naphtol puis ajoute 5 à 10 cm³ de KI en solution aqueuse concentrée et l'on chauffe au bain-marie pendant 4 à 5 minutes. L'iode libéré correspond au brome fixé ; on titre l'iode par l'hyposulfite N/10.

⁽¹⁾ CLAISEN, *Ann.*, 281, 340 (1894) ; voir aussi : WILISCENUS, *Ber.*, 28, 769 (1895) ; *Ann.*, 291, 173 (1896) ; *Ber.*, 32, 2837 (1899) ; TRAUBE, *Ber.*, 29, 1717 (1896) ; KNORR, *Ann.*, 306, 376 (1899) ; RABE, *Ann.*, 313, 180 (1900) ; *Ann.*, 332, 27 (1904) et MOUREU et LAZENNEC, *C. R.*, 144, 806 (1907).

⁽²⁾ DIMROTH, *Ann.*, 335, 1 (1904).

⁽³⁾ KURT H. MEYER, *Ann.*, 380, 212 (1911) ; *Ber.*, 45, 2843 (1912) ; 47, 835 (1914).

⁽⁴⁾ CARRIÈRE, *C. R.*, 158, 1429 (1914).

I. — *Ortho-chloro-benzoyl-acétate de méthyle* :

Equilibre des deux formes ;	
Enol o/o	26,2
—	24,9
—	25,2

II. — *Méta-chloro-benzoyl-acétate de méthyle* :

Equilibre des deux formes ;	
Enol o/o	25,1
—	25,6
—	25,8

III. — *Para-chloro-benzoyl-acétate de méthyle* :

Equilibre des deux formes ;	
Enol o/o	22,1
—	23,0
—	23,6

Ces déterminations ont été faites sur des produits distillés depuis au moins plusieurs jours.

Vitesse d'établissement de l'équilibre après distillation de l'ortho-chloro-benzoyl-acétate de méthyle. — Sitôt distillé, le produit montre une teneur plus faible en énol ; on pourrait expliquer ce fait de la manière suivante : même dans un bon vide, il est impossible de distiller l'orthochlorobenzoylacétate de méthyle sans empêcher la formation d'acide déhydracétique correspondant ; on conçoit donc la possibilité d'une diminution de la teneur en énol dans le produit fraîchement distillé.

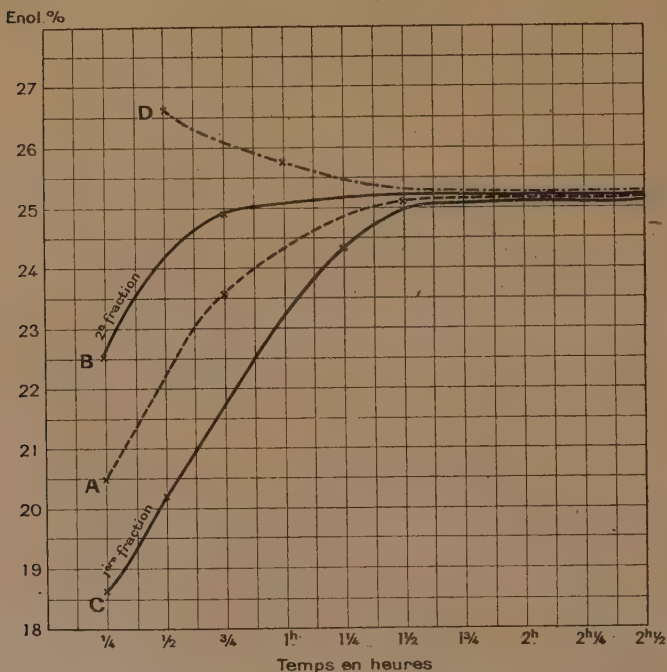
Dosage ayant eu lieu :

1/4 heure après la distillation	20,5 o/o énol
3/4 heure —	23,6 o/o énol
1 heure 1/2 —	25,5 o/o énol
2 heures —	25,2 o/o énol

(courbe A du diagramme).

Essai de séparation des deux formes par distillation. —

On pouvait *a priori* croire à la possibilité de séparer (au moins imparfaitement) les 2 formes par distillation. Des essais ont été tentés dans le cas de l'ortho. La distillation s'étend de 165° à 172° C. sous 15-18 mm. Deux fractions ont été faites : 165°-168° C. et 168°-172° C.



- A. La courbe pointillée indique la vitesse d'établissement de l'équilibre dans le produit fraîchement distillé.
 B et C marquent en fonction du temps la teneur en énol des deux fractions.
 D. La courbe en points et tirets indique la variation de la teneur en énol de la deuxième fraction (170°-172° sous 15-16 mm.) en évitant le plus possible la formation d'acide déhydracétique pendant la distillation.

Les résultats trouvés, sont en fonction du temps, exprimés par les courbes B et C. Les deux branches se rapprochent rapidement de la droite indiquant l'équilibre.

Un nouvel essai a été fait sous 15-16⁰ mm.

1^{re} *fraction* jusqu'à 170⁰.

2^e *fraction* jusqu'à 172⁰.

On a évité le plus possible la formation d'acide déshydraté.

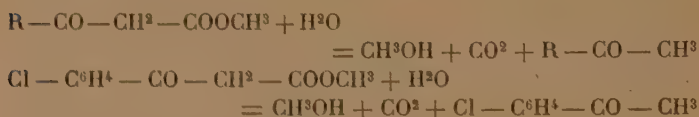
Dosage d'énol dans la 2^e *fraction*; courbe D.

1/2 heure après.	26,6 o/o
1 heure après	25,7 o/o
2 heures 1/2 après.	25,2 o/o

CHAPITRE II

I. — DÉDOUBLEMENT DES ÉTHERS CHLOROBENZOYL-ACÉTIQUES EN LES CÉTONES CORRESPONDANTES.

Généralités. — On sait que les éthers bêta-cétoniques se dédoublent sous l'influence des acides dilués pour donner les cétones correspondantes et cela avec dégagement de gaz carbonique et perte d'alcool.



Nous avons préparé par ce procédé les trois chloro-acétophénonnes dont l'ortho et la para ont déjà été décrites. L'orthochloroacétophénone a été isolée par Lambert Thorpe et Brunskill par dédoublément par l'eau et l'acide sulfurique ⁽¹⁾ de l'orthochlorobenzoylacétate d'éthyle et distille sous 738 mm. à 227°-228° C. Ces auteurs en ont préparé l'oxime, aiguilles blanches fondant à 104° C. Quant à la parachloroacétophénone, elle a été préparée par A. Gautier ⁽²⁾ par action du chlorure de phényle sur le chlorure de chlor-acétyle en présence de chlorure d'aluminium à 100°. Il obtient un liquide bouillant à 232°, mais avec des rendements très mauvais. Plus récemment Collet ⁽³⁾ a pu améliorer le procédé en opérant à plus basse température et au sein de CS². Cet auteur a préparé l'oxime et la phénylhydrazone, aiguilles jaunes fondant

⁽¹⁾ *J. Am. Chem. Soc.*, t. XXXVII, p. 1258.

⁽²⁾ *Ann. de Chim. et Phys.*, (6), t. XIV, p. 372.

⁽³⁾ *Bull. Soc. Chim.*, t. XXI, p. 68.

à 114° et se résolvant en huile brune au bout de quelque temps. Lambert Thorpe et Brunskill l'ont obtenu à partir de l'éther bêta-cétonique et aussi en décomposant par la chaleur l'acide parachlorobenzoylacétique.

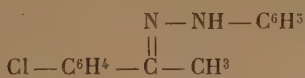
Enfin la métachloroacétophénone n'a pas encore été décrite.

Mode opératoire. — On chauffe au réfrigérant à reflux 15 g. d'éther bêta-cétonique avec 200 g. d'acide sulfurique à 20 o/o et cela pendant une dizaine d'heures ; on reprend par l'éther, décante, lave à l'eau alcaline, puis à l'eau pure et distille après avoir chassé l'éther.

Ortho-chloro-acétophénone. — S'obtient avec un rendement pouvant atteindre 60 o/o ; liquide presque incolore distillant sous pression normale à 226°-228°, comme l'ont indiqué les auteurs américains.

Caractérisation.

Phényl-hydrazone :



On chauffe au bain-marie 1 g. de cétone et 1 g. de phénylhydrazine en solution alcoolique additionnée de 3 g. d'acide acétique. On essore, lave à l'eau alcoolique et recristallise dans l'acide acétique. Cristaux jaunes s'altérant avec une grande rapidité pour donner une masse goudronneuse ; nous nous sommes alors adressés à la :

Para-nitro-phényl-hydrazone. — On opère comme précédemment en employant la paranitrophénylhydrazine. Cristaux marrons formés au sein de l'acide acétique et fondant à 215°.

Analyse :

0,2193 g. de substance ont dégagé 27,2 cm³ d'azote mesurés à 15° sous H₀ = 751,1 mm.

	Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^{12}O^2N^3Cl$
	—	—
N o/o	14,5	14,5

Semi-carbazone :

On dissout 1,5 g. de chlorhydrate de semicarbazide avec 2 g. d'acétate de soude dans 15 cm³ d'eau ; on ajoute 2 g. de cétone et de l'alcool en quantité suffisante pour avoir une solution homogène. On chauffe un peu et la semicarbazone se dépose en cristaux blancs. Recristallisée dans l'acide acétique à 40 o/o, elle fond à 159°-160° C.

Analyse :

0,2048 g. de substance ont dégagé 34,9 cm³ d'azote mesurés à 13° sous $H_0 = 747,7$ mm.

	Trouvé	Calculé pour $C^9H^{10}ON^3Cl$
	—	—
N o/o	20,0	19,85

Méta-chloro-acétophénone. — S'obtient comme son isomère ortho avec un rendement de 60 à 65 o/o ; liquide jaune très clair bouillant à 227°-229° C.

Densité de la métachloroacétophénone :

Poids du liquide remplissant le picnomètre	
à 0°	1,5344 g.
Poids du même volume d'eau à 4°	1,2649 g.

$$D_4^0 = 1,2130.$$

Analyses :

I. 0,2244 g. de substance ont dégagé 0,0926 g. d'H²O et 0,5101 g. de CO².

II. 0,2367 g. de substance ont donné 0,2190 g. de AgCl.

	Trouvé	Calculé pour C^8H^7OCl
C o/o. . . .	61,98	62,13
H o/o. . . .	4,59	4,53
Cl o/o. . . .	22,89	22,97

Caractérisation. — Comme pour l'ortho, le phénylhydrazone est très instable.

Para-nitro-phényl-hydrazone. — Cristallise en cristaux marrons dans l'acide acétique; fond à 175^0-176^0 C.

Analyse :

0,1999 g. de substance ont dégagé $24,3$ cm³ d'azote mesurés à 14^0 sous $H_0 = 744,7$ mm.

	Trouvé	Calculé pour $C^{14}H^{12}O^2N^3Cl$
N o/o. . . .	14,1	14,50

Oxime. — On chauffe légèrement 1 g. de cétone dans l'alcool avec 3 g. d'hydroxylamine (sulfate); l'oxime se dépose en cristaux blancs qui, recristallisés dans l'acide acétique, fondent à 88^0 C.

Analyse :

0,2577 g. de substance ont dégagé $18,2$ cm³ d'azote mesurés à 15^0 sous $H_0 = 744,4$ mm.

	Trouvé	Calculé pour C^8H^8ONCl
N o/o. . . .	8,20	8,21

Para-chloro-acétophénone. — Comme ses isomères, liquide légèrement ambré P. E. 231^0-232^0 .

Caractérisation. — Comme celle de ses isomères, la phénylhydrazone est très instable.

Para-nitro-phényl-hydrazone. — Recristallisée dans l'acide acétique, donne des cristaux marrons fondant à 239^0 .

Analyse :

0,2069 g. de substance ont dégagé 25,8 cm³ d'azote mesurés à 14° sous H₀ = 741,4 mm.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁴ H ¹³ O ² N ³ Cl
N o/o . . .	14,47	14,50

Semi-carbazone. — Recristallisée dans l'acide acétique à 40 o/o, forme des cristaux blancs fondant à 200°-201°.

Analyse :

0,2223 g. de substance ont dégagé 38,2 cm³ d'azote mesurés à 15° sous H₀ = 738,9 mm.

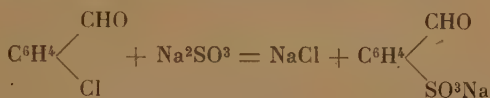
	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹⁰ ON ³ Cl
N o/o. . .	19,80	19,85

II. — MOBILITÉ DU CHLORE DANS LES O- ET P-CHLORO-ACÉTOPHÉNONES

Généralités. — Il est bien connu que les éléments halogènes fixés dans un noyau aromatique quelconque, acquièrent une mobilité plus ou moins grande, lorsqu'il se trouve dans leur voisinage, certains groupements atomiques, tels que NO², SO³H, OH, CO, CHO, etc... C'est généralement lorsque ces groupements se trouvent en situation ortho ou para vis-à-vis de l'halogène que celui-ci acquiert la plus grande mobilité.

On connaît d'innombrables exemples de l'influence de NO², OH, SO³H; ceux relatifs à l'influence de CO et CHO, bien que caractéristiques, sont cependant moins nombreux. Les plus connus parmi ces derniers sont ceux des aldéhydes benzoïques mono et polyhalogénées et en particulier celui de l'aldéhyde benzoïque orthochlorée trouve son application dans l'industrie. C'est en effet par l'action du sulfite de soude,

en autoclave, qu'on prépare, à l'aide de cette aldéhyde, l'aldéhyde ortho-sulfo-benzoïque avec laquelle on fabrique des colorants du triphénylméthane solides aux alcalis ⁽¹⁾.



Nous avons pensé que dans l'ortho et la para-chloro-acétophénone, composés qui ne diffèrent des aldéhydes que par la substitution de CH³ à un hydrogène de la chaîne, il serait possible de démontrer également la mobilité du chlore.

A cet effet, nous avons chauffé ces acétophénones chlorées avec du sulfite de sodium dans les conditions suivantes :

Méthode. — On chauffe pendant une vingtaine d'heures aux environs de 170°, dans un autoclave émaillé, muni d'un agitateur, 15 g. de chloroacétophénone (ou 30 g. d'éther β-cétonique) avec 40 à 50 g. de sulfite de soude et 400 cm³ d'eau.

Résultats.

Dans le cas de l'orthochloroacétophénone, l'huile disparaît peu à peu et après 20 heures, il n'en reste plus que quelques grammes ; on épuise à l'éther, chasse le solvant et distille le produit dont le point d'ébullition correspond à celui de l'orthochloroacétophénone. La solution aqueuse donne par le nitrate d'argent en milieu nitrique, un abondant précipité de chlorure d'argent ; la solution aqueuse décantée, est évaporée à sec ; on reprend par l'eau chaude, filtre et laisse refroidir : il se dépose de belles aiguilles blanches d'acétophénone-ortho-sulfonate de soude.

Acétophénone-ortho-sulfonate de soude.

Dosage de Na :

Poids de substance : 0,3020 g.

Poids de Na²SO⁴ : 0,0830 g.

⁽¹⁾ GEIGY, D. R. P., 88 952 (1896).

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^7OSO^3Na = 222$
Na o/o	8,9	10,3
	Trouvé	Calculé pour $C^8H^7OSO^3Na + H^2O = 240$
Na o/o	8,9	9,6
	Trouvé	Calculé pour $C^8H^7OSO^3Na + 2H^2O = 258$
Na o/o	8,9	8,9

Dosage de l'eau :

Poids de substance : 1,4597 g.

On dessèche dans le vide jusqu'à poids constant ; perte de poids : 0,2096 g.

	Trouvé	Calculé pour $2H^2O$
H^2O o/o	14,35	13,95

Dosage de Na dans le sel anhydre :

Poids de substance : 0,2547 g.

Poids de Na^2SO^4 : 0,0822 g.

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^7OSO^3Na = 222$
Na o/o	10,45	10,3

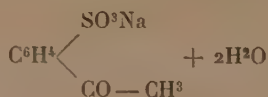
Dosage du soufre :

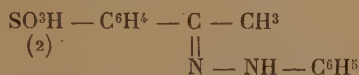
Poids de substance : 0,1886 g.

Poids de SO^4Ba : 0,2065 g.

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^7OSO^3Na$
S o/o	15,04	14,4

La composition est donc représentée par la formule :



Phénylhydrazone de l'acide acétophénone-ortho-sulfonique.

On dissout 1 g. d'acétophénone, ortho-sulfonate de soude dans le moins possible d'eau et l'on y ajoute la quantité calculée de phénylhydrazine en dissolution dans l'acide acétique; on ajoute au besoin de l'acide acétique jusqu'à homogénéité parfaite du liquide, on chauffe quelques instants; la phénylhydrazone ne tarde pas à cristalliser en aiguilles blanches, qui recristallisées dans l'alcool fondent vers 212° en se décomposant.

*Analyse :**Dosage du soufre :*

Poids de substance : 0,126 g.

Poids de BaSO₄ : 0,1021 g.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁴ O ³ N ² S
S o/o.	11,11	11,03

Dans le cas de la métachloroacétophénone, même après 20 heures la quantité d'huile est à peu près inchangée. La solution aqueuse décantée ne précipite pas par le nitrate d'argent; par contre l'addition d'un acide minéral donne un précipité blanc qui n'est autre que de l'acide métachlorobenzoïque.

Dans le cas de la parachloroacétophénone, l'huile disparaît complètement après 20 heures; la solution aqueuse précipite par le nitrate d'argent. La solution est évaporée à sec, reprise par l'eau chaude, puis abandonnée au refroidissement; il se dépose de belles aiguilles blanches d'acétophénone-parasulfonate de soude.

*Acétophénone-para-sulfonate de soude.**Dosage de Na :*

Poids de substance : 0,2432 g.

Poids de $\text{SO}^{\text{a}}\text{Na}$: 0,0657 g.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^7\text{OSO}^3\text{Na} = 222$
Na o/o.	8,76	10,3
		Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^7\text{OSO}^3\text{Na} + 2\text{H}^2\text{O} = 258$
Na o/o.	8,76	8,9

Dosage de l'eau :

Poids de substance : 0,2548 g. ; ondes sèche dans le vide à 110° jusqu'à poids constant. Perte de poids : 0,0344 g.

	Trouvé	Calculé pour $2\text{H}^2\text{O}$
H^2O	13,5	13,95

Dosage de Na dans le sel anhydre :

Poids de substance : 0,2358 g.

Poids de $\text{SO}^{\text{a}}\text{Na}^2$: 0,0759 g.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^7\text{OSO}^3\text{Na} = 222$
Na o/o	10,39	10,3

Dosage du soufre :

Poids de substance : 0,1533 g.

Poids de $\text{SO}^{\text{a}}\text{Ba}$: 0,1609 g.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^7\text{OSO}^3\text{Na} = 222$
S o/o.	14,47	14,4

L'acétophénone-para-sulfonate de soude cristallise donc comme son isomère ortho avec 2 molécules d'eau.

Phénylhydrazone de l'acide acétophénone-parasulfonique. — Comme pour l'ortho. Aiguilles blanches, qui recristallisées dans l'alcool fondent, en se décomposant vers 215°.

Analyse :

Poids de substance : 0,152 g.

Poids de BaSO⁴ : 0,1231 g.

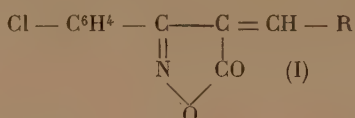
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁴ O ³ N ² S = 290
S o/o.	11,05	11,11

Il résulte de ces essais que la fonction cétonique commune à l'atome de chlore situé en ortho et en para une mobilité comparable à celle que ces atomes acquièrent dans les ortho et parachlorobenzaldéhydes. Ainsi qu'il était à prévoir, cette mobilité ne s'observe pas quand l'halogène occupe la position méta.

CHAPITRE III

I. — CONDENSATION DES CHLORO-PHÉNYL-ISOXAZOLONES AVEC LES ALDÉHYDES ET AVEC LE CHLORURE D'ISATINE.

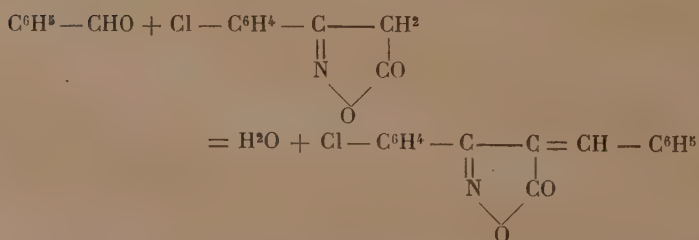
Nous avons condensé les chlorophénylisoxazolones avec les aldéhydes comme cela avait déjà été fait avec les méthoxyphénylisoxazolones par MM. Wahl et Silberzweig. Nous avons obtenu des corps de la forme



tous fortement colorés. Le groupe (I) étant une molécule chromogène, l'introduction en R de fonctions auxochromes, doit donner de véritables matières colorantes. On verra plus loin que cette prévision se réalise dans le cas de la condensation avec l'aldéhyde protocatéchique.

Dérivés de l'ortho-chlorophénylisoxazolone.

Benzylidène orthochlorophénylisoxazolone.



On dissout des quantités équimoléculaires d'aldéhyde ben-

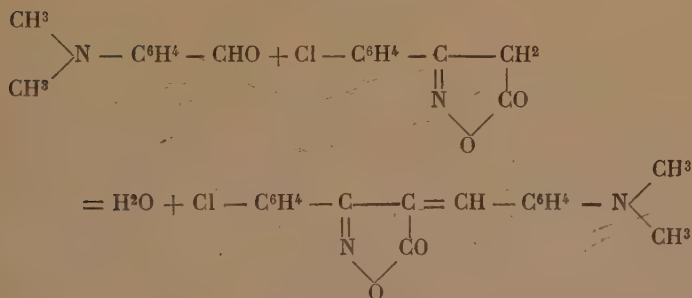
zoïque et d'orthochlorophénylisoxazolone dans l'alcool. On chauffe au bain-marie pendant quelque temps : par refroidissement le liquide abandonne des aiguilles jaunes qui, recristallisées dans l'alcool fondent à 152° C.

Analyse :

0,1968 g. de substance ont dégagé $8,2 \text{ cm}^3$ d'azote mesurés à 16° sous $H_0 = 753,6 \text{ mm}$.

	Trouvé	Calculé pour $C^{16}H^{10}O^2NCl$
N o/o.	4,90	4,94

Paradiméthylaminobenzylidèneorthochlorophénylisoxazolone.

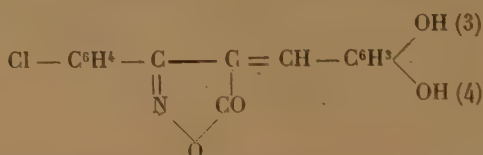


On chauffe au bain-marie des quantités équimoléculaires de paradiméthylaminobenzaldéhyde et d'orthochlorophénylisoxazolone en solution alcoolique. Il se dépose bientôt des paillettes brun-rougeâtre à reflets cuivrés ; on laisse refroidir, essore le produit qui, recristallisé dans l'acide acétique fond à 199° C.

Analyse :

0,2244 g. de substance ont dégagé $16,5 \text{ cm}^3$ d'azote mesurés à 18° sous $H_0 = 741,1 \text{ mm}$.

	Trouvé	Calculé pour $C^{13}H^{15}O^2N^2Cl$
N o/o.	8,41	8,60

Dioxy-3-4-benzylidèneorthochlorophénylisoxazolone.

S'obtient par condensation de l'aldéhyde protocatéchique avec l'orthochlorophénylisoxazolone. On chauffe en solution alcoolique des quantités équimoléculaires des 2 produits; des cristaux jaune-rougeâtre de dioxy-3-4 benzylidèneorthochlorophénylisoxazolone se déposent par refroidissement; P. F. 233°-235° (en se décomposant).

Analyse :

0,2219 g. de substance ont dégagé 8,3 cm³ d'azote mesurés à 15° sous H₀ = 745,5 mm.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁰ O ² NCI
N o/o.	4,35	4,43

Dérivés de la métachlorophénylisoxazolone.

Benzylidènemétachlorophénylisoxazolone. — Comme pour l'ortho recristallisé dans l'alcool, ce corps forme des cristaux jaunes fondant à 116°.

Analyse :

0,1914 g. de substance ont dégagé 7,5 cm³ d'azote mesurés à 15°5 sous H₀ = 757,2 mm.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁰ O ² NCI
N o/o.	4,68	4,94

Diméthylparaaminobenzylidènemétachlorophénylisoxazolone. — Recristallisé dans l'acide acétique, ce corps forme de beaux petits cristaux grenats à reflets cuivrés fondant à 192° C.

Analyse :

0,2264 g. de substance ont dégagé 17,2 cm³ d'azote mesurés à 19° sous H₀ = 740,3 mm.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁵ O ² N ² Cl
N o/o.	8,77	8,60

Dioxy-3-4-benzylidène-métachlorophénylisoxazolone. — Comme pour l'ortho. Cristaux orangés fondant à 190°-192°.

Analyse :

0,2344 g. de substance ont dégagé 9,7 cm³ d'azote mesurés à 16° sous H₀ = 742,1 mm.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁰ O ⁴ NCl
N o/o.	4,52	4,43

Dérivés de la parachlorophénylisoxazolone.

Benzylidèneparachlorophénylisoxazolone. — Recristallisé dans l'alcool, ce corps forme de belles aiguilles jaunes fondant à 154°.

Analyse :

0,1954 g. de substance ont dégagé 8,2 cm³ d'azote mesurés à 14° sous H₀ = 746,0 mm.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁰ O ² NCl
N o/o.	4,90	4,94

Diméthylparaaminobenzylidène-parachlorophénylisoxazolone. — Cristaux rouges à reflets cuivrés fondant à 200°.

Analyse :

0,2262 g. de substance ont dégagé 16,5 cm³ d'azote mesurés à 14° sous H₀ = 744,4 mm.

	Trouvé	Calculé pour C ¹³ H ¹⁵ O ² N ² Cl
N o/o.	8,59	8,60

Dioxy-3-4-benzylidène-parachlorophénylisoxazalone. — Comme pour ses isomères, se dépose de ses solutions alcooliques en cristaux jaunes fondant à 201°-203°.

Analyse :

0,1908 g. de substance ont dégagé 7,3 cm³ d'azote mesurés à 18° sous H₀ = 754,9 mm.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁰ O ⁴ NCI
N o/o.	4,50	4,43

II. — COMPARAISON DES DÉRIVÉS OBTENUS PAR CONDENSATION AVEC L'ALDÉHYDE PROTOCATÉCHIQUE

Ces corps possèdent un groupement chromogène et deux oxyhydriles en position ortho, ils ont donc la propriété de teindre sur mordants métalliques. Nous avons comparé, à ce point de vue, les trois isomères entre eux et avec le produit non chloré, obtenu par condensation de la phénylisoxazalone avec l'aldéhyde protocatéchique, tel que l'avait déjà fait M. Silberzweig (*Thèses Nancy*, 1909) pour la comparer aux méthoxyphénylisoxazolones.

On teint donc des bandes d'Alsace de la manière suivante : 0,1 g. de produit sont mis en solution dans un peu d'alcool ; on ajoute un peu d'eau et quelques gouttes d'une solution de carbonate de soude ; la solution rouge ainsi obtenue est étendue à 300 cm³ avec de l'eau et le tissu est laissé dans le bain maintenu vers 50°-55°, pendant une vingtaine de minutes.

Le produit non chloré donne les nuances suivantes :

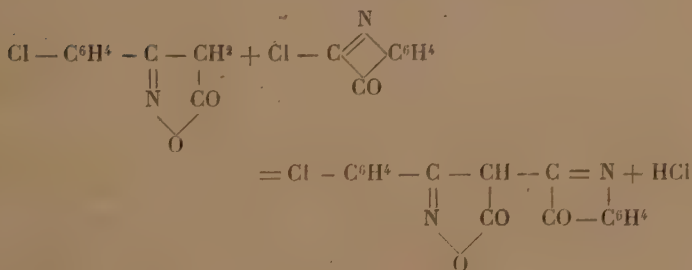
Fer.	Brun
Aluminium	Brun-orange
Chrome	Rouge-brun
Fer (faible)	Brun clair
Chrome-aluminium.	Rose

Le dérivé méta-chloré donne des nuances semblables, mais légèrement plus foncées; les dérivés ortho et para teignent plus faiblement que le produit non chloré, l'ortho donnant toutefois des nuances moins rouges, mais plus foncées que le dérivé para.

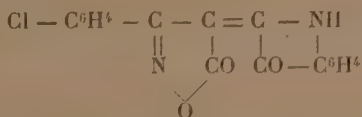
III. — CONDENSATION DES CHLOROPHÉNYLISOXAZOLONES AVEC LE CHLORURE D'ISATINE

Les premiers colorants dérivés de la phénylisoxazolone, ont été décrits par M. Wahl ⁽¹⁾ en condensant avec le chlorure d'isatine, la phénylisoxazolone et les trois méthoxyphénylisoxazolones. Nous avons appliqué cette méthode aux trois chlorophénylisoxazolones et avons cherché quelle pourrait être l'influence de la substitution sur la coloration.

3-ortho-chloro-phénylisoxazol-2-indol-indigo



qui se transpose immédiatement en :



(¹) *Ann. de Chimie et de Physique*, 1909, t. XVII, p. 364.

On chauffe dans un petit ballon 2,8 g. d'isatine en solution dans 25 cm³ de benzine anhydre avec 4 g. de pentachlorure de phosphore d'après la méthode de Beyer. La solution devient brune et quand il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, on ajoute 3,6 g. de chlorophénylisoxazolone dissoute dans 50 à 60 cm³ de benzène anhydre; on chauffe au bain-marie et après quelques instants la solution devient rouge violacé et laisse déposer le produit de la réaction. On chauffe encore pendant 1 heure à 1 h. 1/2 et laisse refroidir. On essore le produit et fait cristalliser dans l'acide acétique; on obtient des cristaux violet-brun à reflets cuivrés fondant à 250° C. en se décomposant.

Analyse :

0,2066 g. de substance ont dégagé 15,5 cm³ d'azote mesurés à 18° sous H₀ = 742,8 mm.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁷ H ⁹ O ³ N ² Cl
N o/o.	8,65	8,62

3-méta-chloro-phénylisoxazol-2-indol-indigo. — Se prépare comme son isomère ortho. Recristallisé dans l'acide acétique, ce corps forme de beaux cristaux violet-brun très foncé à reflets cuivrés fondant à 239° en se décomposant.

Analyse :

0,1926 g. de substance ont dégagé 14,4 cm³ d'azote mesurés à 18° sous H₀ = 741,7 mm.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁷ H ⁹ O ³ N ² Cl
N o/o	8,59	8,62

3-para-chloro-phénylisoxazol-2-indol-indigo. — Cristaux brun violacé à reflets cuivrés fondant à 244° C.

Analyse :

0,1922 g. de substance ont dégagé 13,9 cm³ d'azote mesurés à 18°5 sous H₀ = 746,1 mm.

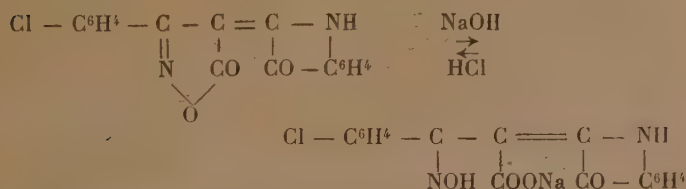
	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^9O^3N^2Cl$
N o/o	8,40	8,62

Nous avons étudié à l'aide du spectrophotomètre de Féry l'absorption dans le spectre visible de ces trois produits en solution alcoolique au 1/100.000^e. En comparant les courbes obtenues dans ces mesures, on remarque de suite que l'allure est la même et que, d'autre part, le maximum a lieu dans les trois cas pour une valeur voisine de 520 $\mu\mu$.

Nous avons essayé ensuite de condenser la phénylisoxazolone avec les chlorures de 5-chlorisatine et de 7-chlorisatine afin d'obtenir les isomères chlorés dans l'autre noyau et d'étudier l'influence de la substitution sur la coloration. Dans les deux cas la condensation n'a donné aucun résultat.

Propriétés. — Insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, ces corps se dissolvent dans l'acétone, le chloroforme et l'acide acétique en donnant des solutions rouge violacé. Les acides froids n'ont pas d'action sur eux, par contre ils se dissolvent dans les alcalis, lentement à froid, rapidement à chaud en donnant des solutions incolores qui par addition d'un acide régénèrent le corps primitif.

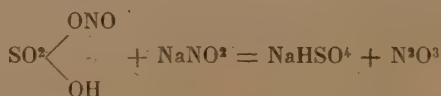
On peut donc penser que la chaîne de l'isoxazolone s'ouvre sous l'influence des alcalis pour donner le sel alcalin d'un acide carbonylé qui se déshydrate pour donner le corps primitif.



CHAPITRE IV

ACTION DES VAPEURS NITREUSES SUR LES ÉTHERS CHLOROBENZOYLACÉTIQUES

Nous avons employé la méthode déjà décrite⁽¹⁾ qui consiste à traiter la solution étherée anhydre de l'éther β -cétonique par les vapeurs nitreuses en présence d'anhydride acétique. Dans un ballon muni d'un tube de sûreté, on mélange des quantités moléculaires de nitrite de soude et de sulfate de nitrosyle, il se produit la réaction suivante :



Le ballon est agité de temps en temps ; on chauffe au bain-marie et l'on ajoute vers la fin de l'acide sulfurique pour épuiser le nitrite. Les gaz nitreux se dessèchent dans des colonnes à ponce phosphorique et viennent au ballon à réaction muni d'un réfrigérant ascendant. On fait précéder le ballon à réaction d'un robinet à trois voies qui permet de le mettre hors circuit lorsque l'on ajoute l'acide sulfurique dans le ballon générateur de vapeurs nitreuses : il se produit, en effet, à ce moment une telle absorption que sans cette précaution la solution étherée viendrait noyer les colonnes à ponce phosphorique.

La réaction des vapeurs nitreuses sur les chlorobenzoylacétates de méthyle prend la même allure que dans les cas

(1) BOUVEAULT et WAHL, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIII, p. 475 (1905) ; WAHL et DOLL, *Bull. Soc. Chim.*, t. I, p. 462 (1907).

déjà décrits : la température s'élève progressivement jusqu'à l'ébullition de l'éther et il se produit un dégagement gazeux abondant. Lorsque ces phénomènes cessent, la réaction est terminée. Les quantités de produits employés furent, du moins pour les premiers essais, les suivants :

30 g. éther β -cétonique,
15 g. anhydride acétique,
150 cm³ d'éther anhydre.

Nous avons été amenés à modifier ces chiffres car nous avons pu constater dans cette réaction la formation d'une quantité notable, parfois même abondante d'un produit blanc se déposant en petites aiguilles dans le ballon à réaction.

Nous avons donc augmenté la quantité de solvant puis supprimé l'anhydride acétique ; malgré ces modifications il nous a été impossible d'éviter la formation de ce produit.

Essais de préparation des chlorobenzoylglyoxylates de méthyle. — Après avoir fait passer les gaz nitreux on abandonne le tout une dizaine d'heures, puis chasse l'éther et l'acide acétique. Le produit devient très épais, on essore l'huile et distille dans le vide. En partant de 40 g. d'éther O-chloro-benzoylacétique, nous avons pu obtenir 15 g. d'huile épaisse tandis que le résidu était de 12 g. L'huile lavée au bicarbonate et rectifiée dans le vide a donné une faible quantité d'huile jaune distillant péniblement et avec décomposition de 150° à 175° C. Le résidu de la distillation est de 7 g. Le produit distillé contenant à nouveau de l'acide chlorobenzoïque on lave au bicarbonate de soude et abandonne la solution étherée à l'air pour obtenir l'hydrate. Après de multiples cristallisations nous avons pu obtenir une très faible quantité d'un corps blanc fondant vers 90° et qui, par chauffage, donne une huile jaune qui se solidifie lentement à l'air.

(L'analyse n'a pas donné de chiffres exacts, le produit étant encore très impur).

Afin d'éviter la distillation, nous avons modifié la manière d'opérer. Après réaction des vapeurs nitreuses, on chasse l'éther et l'anhydride acétique, la masse pâteuse reprise par l'éther est lavée au bicarbonate en solution glacée. On décante, chasse l'éther et chauffe à 100° pour détruire l'hydrate éventuellement formé; on met dans le vide et essore.

A partir de 30 g. d'éther β -cétonique on obtient péniblement 10 g. d'huile jaune très épaisse, vraisemblablement l'éther dicétonique ayant en solution le produit blanc qui d'ailleurs se dépose très lentement de la solution. Nous avons rencontré la même difficulté dans le cas des isomères méta et para. Il y a lieu de remarquer que dans ces deux derniers cas la quantité de produit blanc formé au cours de la réaction, est sensiblement plus considérable que pour l'ortho. Dans certains cas, à partir de 30 g. d'éther β -cétonique, on a pu isoler jusqu'à 15 g. de produit blanc.

L'étude et l'analyse des produits blancs nous ont montré qu'ils ne sont autres que de l'acide chlorobenzoïque ortho, méta ou para. Ils sont solubles dans la soude, le carbonate de soude et le bicarbonate. Ces solutions traitées par HCl donnent un précipité blanc.

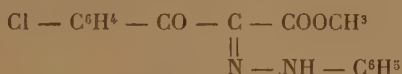
La raison pour laquelle ces acides n'ont pas été éliminés par le lavage au bicarbonate est la suivante : afin de ménager les éthers α - β -dicétoniques cherchés, corps vraisemblablement peu stables, le lavage a été effectué rapidement, la quantité d'acides chlorobenzoïques formée étant assez considérable, ce lavage s'est montré insuffisant.

Les éthers chlorobenzoylglyoxyliques étant difficiles à préparer et à isoler, nous avons voulu les caractériser à partir du produit brut de la réaction, simplement lavé. Si l'on prend pour ces réactions des quantités moléculaires de réactifs, on constate des rendements déplorables, ce qui montre bien que

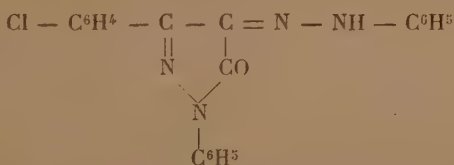
la presque totalité de l'éther β -cétonique est dédoublé en acide chlorobenzoïque.

Action de la phénylhydrazine. — On a déjà remarqué que les éthers α - β -dicétoniques réagissent différemment sur la phénylhydrazine suivant les dissolvants au sein desquels s'effectue la réaction et suivant la température.

Nous avons cherché à préparer la phénylhydrazone en opérant à froid en milieu acétique étendu. On évapore dans le vide sur la potasse et l'on sépare les produits par cristallisation. En opérant de cette manière nous avons isolé dans le cas des 3 isomères, une certaine quantité de phénylhydrazone :



et une petite quantité de phényl-(1)-chlorophényl-(3)-phénylhydrazo-(4)-pyrazolone-(5) :



cette dernière étant insoluble dans l'acide acétique à 50 o/o, il est facile de la séparer de la phénylhydrazone.

La phénylhydrazone de l'ortho, recristallisée dans l'alcool donne des feuilletés jaunes fondant à 95°-96°.

Elle est donc identique au benzène azoorthochlorobenzoylacétate de méthyle décrit au début de ce travail.

Quant à la pyrazolone elle cristallise en petites aiguilles rouges dans la pyridine et fond à 195° C. Elle est identique au produit formé par action de la phénylhydrazine sur le benzène azoorthochlorobenzoylacétate de méthyle.

Nous n'avons pas obtenu assez de ces produits pour faire

des analyses. Nous avons déterminé l'identité avec les corps précipités par l'identité des points de fusion de ces corps et de leurs mélanges.

Dans le cas du méta, on obtient également deux dérivés, la phénylhydrazone et la pyrazolone identiques au benzène azo-métachlorobenzoylacétate de méthyle et à la phényl-(1)-méta-chlorophényl-(3)-phénylhydrazo-(4)-pyrazolone-(5).

La phénylhydrazone recristallisée dans l'alcool se présente en feuillets jaunes fondant à 130° C. et la pyrazolone forme dans la pyridine des cristaux rouges fondant à 166°-167°.

La phénylhydrazone du parachlorobenzoylglyoxylate de méthyle se présente en feuillets jaunes dans l'alcool et fond à 90°-91°, la pyrazolone se forme en cristaux rouges dans la pyridine et fond à 200°-201° C.

CONCLUSIONS

1° Nous avons préparé les trois ortho, méta et parachlorobenzoylacétates de méthyle par la méthode de Claisen en condensant les éthers chlorobenzoniques correspondant avec l'acétate de méthyle en présence de sodium.

On connaissait les benzoylacétates d'éthyle, ortho et para chlorés qui ont été obtenus par l'action des chlorures de benzoyle o. et p. chlorés sur l'acétylacétate d'éthyle sodé et hydrolyse des éthers chlorobenzoylacétylacétiques.

2° On a déterminé dans les éthers β -cétoniques ainsi obtenus la proportion relative des formes céto-énoliques. On a également caractérisé les éthers β -cétoniques par un grand nombre de dérivés se rapportant à la fonction méthylénique ainsi qu'à la fonction cétonique.

3° Le dédoublement cétonique des éthers chlorobenzoylacétiques nous a fourni les chloroacétophénones correspondantes dont la métachloroacétophénone n'avait pas encore été décrite. Nous l'avons caractérisée par quelques dérivés cristallisés.

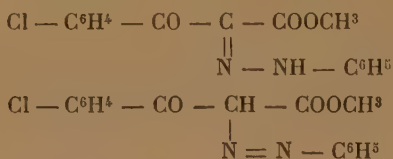
4° Nous avons montré que la fonction cétonique communiquait à l'atome de chlore situé en ortho et en para vis-à-vis d'elle, une mobilité suffisante pour que cet élément puisse être remplacé par le groupe sulfonique SO^3H sous l'influence du sulfite de sodium. Cette réaction ne se produit pas avec la métachloroacétophénone.

5° Nous avons préparé quelques dérivés des chlorophényl-isoxazolones par la réaction des aldéhydes et du chlorure d'isatine.

6° Enfin, voulant préparer les éthers α - β -dicétoniques, nous

avons fait agir les vapeurs nitreuses sur les éthers β -cétoniques, mais nous n'avons pas réussi à isoler les éthers chlorobenzoylglyoxyliques. On régénère une forte proportion d'acides chlorobenziques ce qui est l'indice d'une scission profonde.

Nous avons cependant pu mettre en évidence la formation des éthers α - β -dicétoniques en les engageant dans leurs combinaisons avec la phénylhydrazine. Les phénylhydrazones ainsi obtenues sont identiques avec les composés azoïques préparés au départ des éthers β -cétoniques :



Il en résulte que des deux groupements CO de l'éther dicétonique, c'est le groupement situé en α qui réagit ainsi que dans le cas de l'éther benzoylglyoxylique. On sait que dans l'éther acétylglyoxylique c'est au contraire le groupement situé en β qui se combine le premier à la phénylhydrazine.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Étude de la cellulose, de l'amidon
et des substances analogues par les rayons X.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 14 janvier 1928.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

